

Rec'd PCT/PTO 21 JUL 2005

PCT/JP2004/000406

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/542911

20.01.04

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月23日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-015394
[ST. 10/C]: [JP2003-015394]

REC'D 05 MAR 2004

WIPO

PCT

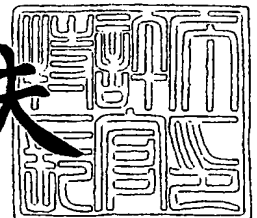
出 願 人
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3011553

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-292

【提出日】 平成15年 1月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 18/69

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内

 【氏名】 北原 静夫

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内

 【氏名】 加瀬 俊男

【特許出願人】

 【識別番号】 000229117

 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

 【代表者】 中野 克彦

【代理人】

 【識別番号】 100101203

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 山下 昭彦

 【電話番号】 03-5524-2323

【選任した代理人】

 【識別番号】 100104499

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岸本 達人

 【電話番号】 03-5524-2323

【選任した代理人】

【識別番号】 100108800

【弁理士】

【氏名又は名称】 星野 哲郎

【電話番号】 03-5524-2323

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 131924

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 極性基含有環化ゴムおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合体鎖の末端に極性基を有し、重量平均分子量が 1,000～1,000,000 である極性基含有環化ゴム。

【請求項 2】 共役ジエン単量体、または共役ジエン単量体および前記共役ジエン単量体と共重合可能な単量体を、有機活性金属触媒を用いて重合して、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン重合体を形成する工程と、

前記の活性共役ジエン重合体に、極性基含有化合物を反応させて、該化合物中の極性基に由来する極性基を重合体鎖末端に有する極性基含有共役ジエン重合体を形成する工程と、

前記の極性基含有共役ジエン重合体を、環化触媒を用いて環化させて、極性基含有環化ゴムを形成する工程と、
からなる極性基含有環化ゴムの製造方法。

【請求項 3】 共役ジエン単量体、または共役ジエン単量体および前記共役ジエン単量体と共重合可能な単量体を、極性基を含有する有機活性金属触媒を用いて重合して、重合開始末端に極性基を有する極性基含有共役ジエン重合体を形成する工程と、

前記の極性基含有共役ジエン重合体を、環化触媒を用いて環化させて、極性基含有環化ゴムを形成する工程と、
からなる極性基含有環化ゴムの製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 記載の極性基含有環化ゴムを有効成分とするポリマー成形材料用改質剤。

【請求項 5】 ポリマー成形材料に請求項 4 記載のポリマー成形材料用改質剤を配合してなるポリマー組成物。

【請求項 6】 請求項 1 記載の極性基含有環化ゴムを含有してなるコーティング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、極性基含有環化ゴムおよびその製造方法に関し、さらに詳しくは、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの非極性の重合体からなる成形体と塗料との密着性を著しく向上できる極性基含有環化ゴムおよびその製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンからなる成形体は、美粧性および耐久性などを向上させるために、その表面を塗料で塗装して使用されることが多い。しかしながら、ポリオレフィンは極性が低く、そのままでは塗料との密着性に劣るため、塗膜が剥離しやすいという問題がある。

【0003】

ポリイソプレンなどの共役ジエン重合体の環化物を含有する塗料がポリオレフィンによく密着することは知られており（特許文献1）、さらに密着性を改良するために、シス-1,4結合量70%以上の低分子量の共役ジエン重合体に無水マレイン酸を付加させた後、環化反応を行って得られる変性共役ジエン重合体環化物を用いることが提案されている（特許文献2）。

しかしながら、上記のような共役ジエン重合体環化物を使用することで、ポリオレフィン成形体への密着性をある程度改良した塗料が得られるものの、その改良度合いは不十分であった。

【0004】**【特許文献1】**

特開昭51-12827号公報

【特許文献2】

特開昭57-145103号公報

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの非極性の重合体からなる成形体と塗料との密着性を著しく向上できる極性基含有環化ゴムおよびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、重合体鎖末端に極性基を有する共役ジエン重合体を環化して得られる、特定範囲の重量平均分子量を有する環化ゴムを、原料ポリプロピレンに配合したり、ポリプロピレン成形体用プライマーの接着性成分として用いたりすれば、上記の目的を達成できることを見出し、この知見に基づき、本発明を完成するに至った。

【0007】

かくして、本発明によれば、以下の発明1～6が提供される。

1. 重合体鎖の末端に極性基を有し、重量平均分子量が1,000～1,000,000である極性基含有環化ゴム。
2. 共役ジエン単量体、または共役ジエン単量体および前記共役ジエン単量体と共重合可能な単量体を、有機活性金属触媒を用いて重合して、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン重合体を形成する工程と、

前記の活性共役ジエン重合体に、極性基含有化合物を反応させて、該化合物中の極性基に由来する極性基を重合体鎖末端に有する極性基含有共役ジエン重合体を形成する工程と、

前記の極性基含有共役ジエン重合体を、環化触媒を用いて環化させて、極性基含有環化ゴムを形成する工程と、
からなる極性基含有環化ゴムの製造方法。

3. 共役ジエン単量体、または共役ジエン単量体および前記共役ジエン単量体と共重合可能な単量体を、極性基を含有する有機活性金属触媒を用いて重合して、重合開始末端に極性基を有する極性基含有共役ジエン重合体を形成する工程と、

前記の極性基含有共役ジエン重合体を、環化触媒を用いて環化させて、極性基含有環化ゴムを形成する工程と、
からなる極性基含有環化ゴムの製造方法。

4. 前記の極性基含有環化ゴムを有効成分とするポリマー成形材料用改質剤。
5. ポリマー成形材料に前記のポリマー成形材料用改質剤を配合してなるポリマ

一組成物。

6. 前記の極性基含有環化ゴムを含有してなるコーティング剤。

【0008】

【発明の実施の形態】

(極性基含有環化ゴム)

本発明の極性基含有環化ゴムは、重合体鎖の末端に極性基を有し、重量平均分子量が1,000～1,000,000のものである。

【0009】

極性基としては、炭素原子および水素原子以外の原子を有する基であればよく、例えば、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、チオール基、エステル基、シアノ基、シリル基などが挙げられる。なかでも、カルボキシル基、水酸基およびアミノ基が好ましく、カルボキシル基および水酸基がより好ましく、カルボキシル基が特に好ましい。

【0010】

極性基含有環化ゴムは、その重合体鎖の少なくともひとつの末端に極性基を有することが必須であり、2以上の複数の末端に有してしてもよい。

【0011】

極性基含有環化ゴムの重量平均分子量は1,000～1,000,000、好ましくは10,000～500,000、より好ましくは30,000～300,000である。重量平均分子量が低いと塗料の密着性に劣り、逆に高いと極性基含有環化ゴムの製造時や使用時に取り扱い難くなる。

【0012】

極性基含有環化ゴムの重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)は、特に限定されないが、通常、4以下、好ましくは3以下、より好ましくは2以下である。

【0013】

極性基含有環化ゴムの環化率は、特に限定されないが、通常、10%以上、好ましくは40～95%、より好ましくは60～90%、特に好ましくは70～85%である。環化率が低すぎると塗料の密着性に劣り、逆に環化率が高い極性基

含有環化ゴムを製造することは困難になると共に、ゲル化が進行してその溶液を調製することが困難になる場合がある。

なお、環化率は、 ^1H -NMR分析により、原料として用いた共役ジエン重合体の環化反応前後における二重結合由来のプロトンのピーク面積をそれぞれ測定し、環化反応前を100としたときの環化反応後の環化物に残存する二重結合の割合を求め、計算式＝（100－環化物中に残存する二重結合の割合）により表される値（％）である。

【0014】

極性基含有環化ゴムのガラス転移温度は、特に限定されず用途に応じて適宜選択できるが、通常、 $-50\sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $20\sim 90^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $30\sim 70^\circ\text{C}$ である。

【0015】

また、環化ゴムの環化度（ n ）、すなわち環のつながりは、通常、 $n=1\sim 3$ の範囲である。極性基含有環化ゴムのゲル量は、通常、10重量％以下、好ましくは5重量％以下であるが、実質的にゲルを有しないものであることが特に好ましい。ゲル量が多いと、溶液状態での塗布工程に問題が生じる可能性がある。

【0016】

（極性基含有環化ゴムの製造方法）

本発明の極性基含有環化ゴムは、以下の2つの方法で製造できる。

【0017】

（1）第一の製造方法

極性基含有環化ゴムの第一の製造方法は、共役ジエン単量体、または共役ジエン単量体および前記共役ジエン単量体と共重合可能な単量体を、有機活性金属触媒を用いて重合して、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン重合体を形成する工程（1-1）と、

前記の活性共役ジエン重合体に、極性基含有化合物を反応させて、該化合物中の極性基に由来する極性基を重合体鎖末端に有する極性基含有共役ジエン重合体を形成する工程（1-2）と、

前記の極性基含有共役ジエン重合体を、環化触媒を用いて環化させて、極性基

含有環化ゴムを形成する工程（1-3）と、
からなる。

【0018】

工程（1-1）では、共役ジエン単量体、または共役ジエン単量体および前記共役ジエン単量体と共重合可能な単量体を、有機活性金属触媒を用いて重合して、重合体末端に活性金属を有する活性共役ジエン重合体を形成する。

【0019】

共役ジエン単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエンなどが挙げられる。なかでも、1, 3-ブタジエンおよびイソプレンが好ましく、イソプレンがより好ましく使用できる。これらの単量体は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0020】

共役ジエン単量体の使用量は、特に限定されないが、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位含量が、通常、40モル%以上、好ましくは60モル%以上、より好ましくは80モル%以上になるように適宜選択される。この含有量が少ないと、環化率を上げることが困難になり、所期の物性改善効果が得にくい傾向にある。

【0021】

共役ジエン単量体と共重合可能な単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-フェニルスチレン、p-メトキシスチレン、p-メトキシメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、クロロメチルスチレン、2-フルオロスチレン、3-フルオロスチレン、ペンタフルオロスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどの芳香族ビニル単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン単量体；などが挙げられる。これらの中でも、芳香族単量体が好ましく、スチレンおよび α -メチルスチレンがより好ましく使用できる。

【0022】

有機活性金属触媒としては、前記の単量体をリビング的に重合できる触媒であれば特に限定されない。具体例としては、例えば、有機アルカリ金属化合物、有機アルカリ土類金属化合物などが挙げられる。なかでも、有機アルカリ金属化合物が好ましく使用できる。

【0023】

有機アルカリ金属化合物としては、例えば、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウムなどの有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼンなどの有機多価リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレンなどが挙げられる。これらの中でも、有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物がより好ましく使用できる。

【0024】

有機アルカリ土類金属化合物としては、例えば、特開昭51-115590号公報、特開昭52-9090号公報、特開昭52-17591号公報、特開昭52-30543号公報、特開昭52-48910号公報、特開昭52-98077号公報、特開昭56-112916号公報、特開昭57-100146号公報等報に開示されているバリウム、ストロンチウム、カルシウム等の金属を有する化合物が例示される。具体例としては、例えば、*n*-ブチルマグネシウムブロミド、*n*-ヘキシルマグネシウムブロミド、エトキシカルシウム、*t*-ブトキシストロンチウム、エトキシバリウム、イソプロポキシバリウム、エチルメルカプトバリウム、*t*-ブトキシバリウム、フェノキシバリウム、エチルバリウムなどが挙げられる。

【0025】

上記の有機活性金属触媒は、単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。その使用量は、上記触媒の種類または要求される生成重合体の重量平均分子量によって適宜選択されるが、単量体100g当り、通常、0.01～100ミリモル、好ましくは0.05～20ミリモル、より好ましくは0.1～

10ミリモルの範囲である。

【0026】

上記触媒を用いた重合は、通常、重合溶媒中で行われる。重合溶媒としては、重合を阻害しないものであれば特に限定されない。

重合溶媒としては、例えば、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、*i*s*o*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*s*o*-オクタンなどの脂肪族飽和炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環式飽和炭化水素；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；等が挙げられる。これらの中でも、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、トルエンなどが好ましい。また、必要に応じて、1-ブテン、シス-2-ブテン、2-ヘキセンなどの重合性が極めて低い不飽和炭化水素を併用することもできる。これらの重合溶媒は、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

重合溶媒の使用量は、特に限定されないが、重合に使用する単量体の濃度が、通常、1～50重量%、好ましくは10～40重量%の範囲となる量である。

【0027】

重合反応に際し、共役ジエン単量体単位の結合構造を調整するために、極性化合物を用いることができる。極性化合物としては、有機活性金属触媒を用いた通常のアニオン重合で使用されるものであれば、特に限定されない。

極性化合物としては、例えば、ジブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジンなどの3級アミン；カリウム-*t*-アミルオキシド、カリウム-*t*-ブチルオキシドなどのアルカリ金属アルコキシド；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン誘導体；などが挙げられる。これらの中でも、3級アミンおよびエーテル化合物が好ましく、3級アミンがより好ましく、テトラメチルエチレンジアミンが特に好ましく使用できる。これらの極性化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

極性化合物を使用する場合、その使用量は、有機活性金属触媒1モルに対して、通常、200モル以下、好ましくは0.1～100モル、より好ましくは0.

5～50モル、特に好ましくは0.8～20モルである。

【0028】

重合反応は、通常、 $-78 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲で、回分式または連続式などの重合様式で行われる。

重合時間は、特に限定されないが、重合に用いた単量体がほぼ定量的に反応するまで重合反応を行なうことが好ましい。

【0029】

以上のようにして、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン重合体を形成する。

【0030】

工程(1-2)では、前記の活性共役ジエン重合体に、極性基含有化合物を反応させて、該化合物中の極性基に由来する極性基を重合体鎖末端に有する極性基含有共役ジエン重合体を形成する。

【0031】

極性基含有化合物としては、前記の活性共役ジエン重合体と反応して、該化合物中の極性基に由来する極性基を重合体鎖末端に導入できるものであれば特に限定されない。

極性基含有化合物としては、例えば、 $>\text{C}=\text{O}$ 基、 $>\text{C}=\text{S}$ 基、アミノ基、アジリジン基およびエポキシ基から選ばれる少なくとも1種の極性基を分子内に含むものであることが好ましい。

【0032】

極性基含有化合物の具体例としては、例えば、N-メチルー β -プロピオラクタム、N-フェニルー β -プロピオラクタム、N-メチルー2-ピロリドン、N-ビニルー2-ピロリドン、N-フェニルー2-ピロリドン、N-t-ブチルー2-ピロリドン、N-メチルー5-メチルー2-ピロリドン、N-メチルー2-ピペリドン、N-ビニルー2-ピペリドン、N-フェニルー2-ピペリドン、N-メチルー ϵ -カプロラクタム、N-フェニルー ϵ -カプロラクタム、N-メチルー ϵ -カプロラクタム、N-フェニルー ϵ -カプロラクタム、N-メチルー ω -ラウリロラクタム、N-ビニルー ω -ラウリロラクタムなどのN-置換環状ア

ミド類；1，3-ジメチルエチレン尿素、1，3-ジビニルエチレン尿素、1，3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノンなどのN-置換環状尿素類；4-N，N-ジメチルアミノアセトフェノン、4-N，N-ジエチルアミノアセトフェノン、1，3-ビス（ジフェニルアミノ）-2-プロパノン、1，7-ビス（メチルエチルアミノ）-4-ヘプタノン、4-N，N-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-N，N-ジ-*t*-ブチルアミノベンゾフェノン、4-N，N-ジフェニルアミノベンゾフェノン、4，4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4，4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、4，4'-ビス（ジフェニルアミノ）ベンゾフェノンなどのN-置換アミノケトン類；4-N，N-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-N，N-ジフェニルアミノベンズアルデヒド、4-N，N-ジビニルアミノベンズアルデヒドなどのN-置換アミノアルデヒド類；フェニルイソシアネート、2，4-トリレンジイソシアネート、2，6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、及びこれらの2量体、3量体の芳香族ポリイソシアネートなどのイソシアネート類；

【0033】

ジメチルカルボジイミド、ジエチルカルボジイミド、ジプロピルカルボジイミド、ジブチルカルボジイミド、ジヘキシルカルボジイミド、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジベンジルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、メチルプロピルカルボジイミド、ブチルシクロヘキシルカルボジイミド、エチルベンジルカルボジイミド、プロピルフェニルカルボジイミド、フェニルベンジルカルボジイミドなどのカルボジイミド類；エチレンイミン、プロピレンイミンなどのN-非置換のアジリジン化合物；

【0034】

エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1，2-エポキシブタン、1，2-エポキシ-*iso*-ブタン、2，3-エポキシブタン、1，2-エポキシヘキサン、1，2-エポキシオクタン、1，2-エポキシデカン、1，2-エポキシテトラデカン、1，2-エポキシヘキサデカン、1，2-エポキシオクタデカン、1，2-エポキシエイコサン、1，2-エポキシ-2-ペンチルプロパン、

3, 4-エポキシ-1-ブテン、1, 2-エポキシ-5-ヘキセン、1, 2-エポキシ-9-デセン、1, 2-エポキシクロペンタン、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロドデカン、1, 2-エポキシエチルベンゼン、1, 2-エポキシ-1-メトキシ-2-メチルプロパン、グリシジルメチルエーテル、グリシジルエチルエーテル、グリシジルイソプロピルエーテル、グリシジルアリルエーテル、グリシジルフェニルエーテル、グリシジルブチルエーテル、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシ類；二酸化炭素などが挙げられる。なかでも、エポキシ類および二酸化炭素が好ましく、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドおよび二酸化炭素がより好ましく、二酸化炭素が特に好ましく使用できる。

【0035】

上記の極性基含有化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせる使用することができる。その使用量は、極性基含有化合物の種類および要求される特性によって適宜選択されるが、重合に使用した有機活性金属触媒中の金属に対して、通常、0.1～50当量、好ましくは0.1～20当量、より好ましくは0.1～10当量の範囲である。

【0036】

前記の活性共役ジエン重合体と極性基含有化合物との反応は、活性共役ジエン重合体と極性基含有化合物とを接触させれば、ほぼ定量的に進行する。

この反応の際の反応温度及び反応時間は、広範囲に選択できるが、通常、室温～120℃の反応温度で、数秒～数時間の反応時間である。

【0037】

活性共役ジエン重合体に極性基含有化合物を反応させた後、重合停止剤を添加して重合反応を停止する。

重合停止剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノールなどのアルコール類；フェノール、メチルフェノール、2, 6-*tert*-ブチル-ヒドロキシトルエンなどのフェノール類；水が挙げられる。なかでも、メタノール、*t*-ブタノール、2, 6-*tert*-

ブチルーヒドロキシトルエンが好ましく使用できる。

重合停止剤の使用量は、重合に使用した有機活性金属触媒中の金属に対して、通常、0.1～100当量、好ましくは0.5～50当量、より好ましくは1～10当量の範囲である。

【0038】

以上のようにして、極性基含有化合物中の極性基に由来する極性基を重合体鎖末端に有する極性基含有共役ジエン重合体を形成する。

ここで、例えば、極性基含有化合物として二酸化炭素を使用した場合、重合体鎖末端にカルボキシル基を有する極性基含有共役ジエン重合体が形成される。

また、極性基含有化合物としてエポキシ類を使用した場合、重合体鎖末端に水酸基を有する極性基含有共役ジエン重合体が形成される。

【0039】

上記極性基含有共役ジエン重合体の極性基導入率は、通常、10～100%の範囲内から適宜選択され、得られた全重合体中に、極性基を含有しない共役ジエン重合体を含んでいてもよい。

極性基導入率は、GPCの示差屈折計(RI)と紫外分光光度計(UV)で吸収強度を測定し、その比(UV/RI)を求め、予め作成した検量線によって決定したり、酸価や水酸基価の測定により決定したりできる。

【0040】

得られた極性基含有共役ジエン重合体は、常法により、重合溶媒を除去して固形状物として取得してもよいし、重合体溶液のまま、次の工程に移ってもよい。

【0041】

工程(1-3)では、前記の極性基含有共役ジエン重合体を、環化触媒を用いて環化させて、極性基含有環化ゴムを形成する。

【0042】

環化触媒としては、共役ジエン重合体の環化触媒として従来公知のものが使用できる。

環化触媒としては、例えば、硫酸；モノフルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機スルホン酸、その無水

物又はアルキルエステルなど有機スルホン酸化合物；三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、六塩化タングステン、塩化鉄などの金属ハロゲン化物；が挙げられる。これらの環化触媒は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

これらの環化触媒の中でも、有機スルホン酸化合物が好ましく、p-トルエンスルホン酸がより好ましく使用できる。

【0043】

環化触媒の使用量は、環化触媒の種類や要求される環化率に応じて適宜選択されるが、極性基含有共役ジエン重合体100重量部に対して、通常、0.05～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.3～2重量部である。

【0044】

環化反応は、極性基含有共役ジエン重合体と環化触媒とを接触させれば進行するが、通常、不活性溶媒中で行なわれる。不活性溶媒としては、環化反応を阻害しないものであれば、特に限定されない。

不活性溶媒としては、重合溶媒として前記したものが使用できる。なかでも、沸点が70℃以上のものが好ましく使用できる。

不活性溶媒の使用量は、特に限定されないが、極性基含有共役ジエン重合体の濃度が好ましくは5～60重量%、より好ましくは20～40重量%となる量である。

【0045】

環化反応における反応温度は、通常、50～150℃、好ましくは80～110℃であり、反応時間は、通常、0.5～10時間、好ましくは2～5時間である。

【0046】

以上のようにして、極性基含有化合物中の極性基に由来する極性基を重合体鎖末端に有する極性基含有環化ゴムが得られる。

得られた極性基含有環化ゴムは、通常、常法により、環化触媒を不活性化した

後、環化触媒残渣を除去し、不活性溶媒を除去して、固形物として取得する。

【0047】

(2) 第二の製造方法

極性基含有環化ゴムの第二の製造方法は、共役ジエン単量体、または共役ジエン単量体および前記共役ジエン単量体と共重合可能な単量体を、極性基を含有する有機活性金属触媒を用いて重合して、重合体開始末端に極性基を有する極性基含有共役ジエン重合体を形成する工程(2-1)と、

前記の極性基含有共役ジエン重合体を、環化触媒を用いて環化させて、極性基含有環化ゴムを形成する工程(2-2)とからなる。

【0048】

工程(2-1)では、共役ジエン単量体、または共役ジエン単量体および前記共役ジエン単量体と共重合可能な単量体を、極性基を含有する有機活性金属触媒を用いて重合して、重合体開始末端に極性基を有する極性基含有共役ジエン重合体を形成する。

【0049】

極性基を含有する有機活性金属触媒としては、前記の単量体を重合した際に、重合開始末端に該極性基を導入できるものであれば、特に限定されない。このような触媒としては、例えば、有機アルカリ金属アミド化合物が挙げられる。有機アルカリ金属アミド化合物は、前記の有機アルカリ金属化合物に2級アミンを反応させて得られる化合物である。

【0050】

2級アミンとしては、例えば、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、メチルアミルアミン、アミルヘキシルアミン、ジエチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、エチルヘキシルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、プロピルブチルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、メチルシクロペンチルアミン、エチルシクロペンチルアミン、メチルシクロヘキシルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの脂肪族2級アミン；ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、N-エ

チルアニリン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、N-エチルフェネチルアミンなどの芳香族2級アミン；アジリジン、アセチジン、ピロリジン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、3,5-ジメチルピペリジン、2-エチルピペリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ドデカメチレンイミン、コニイン、モルホリン、オキサジン、ピロリン、ピロール、アゼピンなどの環状イミンが挙げられる。これらの2級アミンは、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

2級アミンの使用量は、有機アルカリ金属化合物中の金属に対して、通常、0.5～2当量、好ましくは0.8～1.5当量、より好ましくは1～1.2当量である。

【0051】

極性基を含有する有機活性金属触媒の使用量は、単量体100g当り、通常0.1～30mmol、好ましくは0.2～15mmol、より好ましくは0.3～10mmolの範囲である。

【0052】

重合方法および条件は、工程(1-1)で記載したものと同様である。

【0053】

以上のようにして、重合体の開始末端に極性基を有する極性基含有共役ジエン重合体を形成する。

例えば、ジブチルアミンとn-ブチルリチウムとを反応させて得られる触媒を使用して重合すると、ジブチルアミノ基を重合開始末端に有する極性基含有共役ジエン重合体が生成する。

得られた極性基含有共役ジエン重合体は、通常、重合停止剤を添加して重合反応を停止した後、常法により、重合溶媒を除去して固形状物として取得してもよいし、重合体溶液のまま、次の工程に移ってもよい。

【0054】

なお、重合停止剤を添加して重合反応を停止する前に、工程(1-2)と同様に、活性金属を有する共役ジエン重合体に極性基含有化合物を反応させることにより、重合体の重合終了末端にも、該化合物中の極性基に由来する極性基を有す

る極性基含有共役ジエン重合体を形成することもできる。

【0055】

極性基含有共役ジエン重合体中の極性基導入率は、工程（1-2）と同様な方法で測定できる。

【0056】

工程（2-2）では、工程（2-1）で得られた極性基含有共役ジエン重合体を、環化触媒を用いて環化させて、極性基含有環化ゴムを形成する。

この工程は、工程（1-3）と同様に行なうことができる。

【0057】

以上のようにして、極性基を含有する有機活性金属触媒中の極性基を重合開始末端に有する極性基含有環化ゴムが得られる。

得られた極性基含有環化ゴムは、通常、常法により、環化触媒を不活性化した後、環化触媒残渣を除去し、不活性溶媒を除去して、固形物として取得する。

【0058】

本発明の極性基含有環化ゴムは、必要に応じて、顔料、染料などの着色剤；老化防止剤、充填剤、軟化剤、ワックスなどの配合剤を添加して用いられる。配合剤は一般に使用されているものであればよい。

【0059】

老化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-tert-ブチルフェノール）、テトラキス〔メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタンなどのフェノール系老化防止剤；フェニル- α -ナフチルアミン、ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-1, 3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンなどのアミン系老化防止剤；トリス（ノニルフェニル）ホスファイトなどのリン系老化防止剤などが挙げられる。

【0060】

充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、珪酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、シリカ、カーボンブラック、

タルク、クレー、二酸化チタン、酸化亜鉛、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられる。

【0061】

配合剤の使用量は、配合の目的、配合剤の種類によって適宜選択することができる。

【0062】

極性基含有環化ゴムの形状は、用途に応じて適宜選択できるが、通常はペレットまたは粉末状である。粉末状とするには、固形状の極性基含有環化ゴスを、冷却下にバンタムミル、ジェットミル、ディスクミル、ボールミル、コロイドミルなどの粉砕機を用いて粉砕すればよい。

【0063】

粉末粒子の平均粒子径は、通常、 $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ である。この平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって測定される、粒子径に対する個数基準積分曲線における、50%個数基準積算値に対応する粒子径である。

【0064】

上記粉末粒子中の環化ゴムの含有量は、通常、5重量%以上、好ましくは10重量%、より好ましくは20重量%以上、特に好ましくは30重量%以上である。

【0065】

粉末粒子の形状としては、特に限定されず、例えば、球状や不定形状が挙げられる。

【0066】

本発明の極性基含有環化ゴムからなる粉末粒子は、例えば、樹脂や金属に対する優れた密着性を生かして、粉体塗料として用いることができる。粉体塗料とする場合には、着色剤を配合し、必要に応じて老化防止剤、充填剤、軟化剤、ワックスなどが常法に従って適宜配合される。

【0067】

顔料を着色剤として用いる場合、イエロー着色にはベンジジン系、アゾ系、イ

ソインドリン系顔料が、マゼンタ着色にはアゾレーキ系、ローダミンレーキ系、キナクリドン系、ナフトール系、ジケトピロロピロール系顔料が、シアン着色にはフタロシアニン系顔料、インダンスレン系顔料が好ましく用いられる。黒色着色には、カーボンブラックが通常使用される。カーボンブラックとしては、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック等が挙げられる。

【0068】

染料を着色剤として用いる場合、イエロー着色にはアゾ系、ニトロ系、キノリン系、キノフタロン系、メチン系染料が、マゼンタ着色にはアントラキノ系、アゾ系、キサンテン系染料が、シアン着色にはアントラキノ系、フタロシアニン系、インドアニリン系染料が好ましく用いられる。

【0069】

着色剤の使用量は、求める色合い、濃さなどによって適宜選択すればよく、環化ゴム100重量部に対して、好ましくは0.1～50重量部、より好ましくは1～20重量部である。

【0070】

粉体塗料は、通常、環化ゴムと着色剤及び必要に応じて含有される添加剤とを混合し、それを粉碎し、分級することによって得ることができる。

【0071】

混合方法は、特に限定されず、例えば、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロール、一軸または二軸押出機等の混練機を用いて熔融混合する方法がある。

【0072】

粉碎方法としては、前述の方法に従えばよい。

分級の方法としては、例えば、風力分級、遠心分級、篩分級などの方法が挙げられる。

【0073】

また、本発明の極性基含有環化ゴムは、ポリマー成形材料用改質剤として、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマーなどからなる各種ポリマー成形材料に

配合することにより、ポリマー成形体と塗料との接着性を改善するのに好適である。さらに、ポリマー成形材料を構成する異種ポリマー同士の分散性やポリマー成形材料における充填剤、顔料などのごとき配合剤のポリマーへの分散性を改善するためのポリマー成形材料用改質剤としても有用である。

【0074】

改質の対象となるポリマー成形材料に用いるポリマーとしては、以下のようなものが挙げられる。

1. 炭化水素系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルブチラート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、フッ素系樹脂などのような熱可塑性樹脂。

2. フェノール樹脂、クレゾール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などのような熱硬化性樹脂。

【0075】

3. 天然ゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどの加硫ゴム；オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどのエラストマー。

【0076】

これらのなかでも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリペンテン-1などの鎖状オレフィン系樹脂；エチレンとノルボルネン類との付加共重合体、ノルボルネン類の開環重合体水素化物など環状オレフィン系樹脂；などの炭化水素系熱可塑性樹脂に配合すると、極性基含有環化ゴムによる改質効果が大きい。

【0077】

上記のポリマーは単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用することもでき、必要に応じて、顔料、染料などの着色剤；老化防止剤、充填剤、軟化剤、ワックス、帯電防止剤、安定剤、潤滑剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、着色剤

、光線遮断剤、紫外線吸収剤などの配合剤を適宜配合することもできる。

【0078】

改質剤としての配合量は、ポリマー成形材料の種類や要求される性能に応じて適宜選択されるが、ポリマー成形材料中のポリマー100重量部当たり、通常、0.1～50重量部、好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは1～10重量部、特に好ましくは2～5重量部である。

【0079】

さらに、本発明の極性基含有環化ゴムは、前述のポリマー成形材料用のプライマーや塗料などのコーティング剤における、プライマー用ビヒクル成分や塗料用バインダー成分などの接着性成分として用いることにより、該ポリマー成形材料と塗料との接着性を著しく改善できる。この場合、プライマーや塗料などのコーティング剤中の全固形分に対して、環化ゴムを2重量%以上、好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上含有することが好ましい。

【0080】

コーティング剤として使用する場合には、環化ゴムに、必要に応じて、他の接着性成分および各種の添加剤を配合して用いられる。

【0081】

他の接着性成分としては、例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、塩素化オレフィン系樹脂、シリコン系ゴムなどが挙げられる。

他の接着性成分を配合する場合の比率は、その種類や配合目的に応じて適宜選択されるが、環化ゴムと他の接着性成分との重量比率で、通常、100:0～5:95、好ましくは80:20～30:70、より好ましくは70:30～50:50である。

【0082】

また、添加剤としては、改質剤の項で前述したような、ポリマーに配合する場合と同様なものが例示される。

【0083】

極性基含有環化ゴムを含有してなるコーティング剤は、通常、極性基含有環化

ゴムまたは極性基含有環化ゴムとその他の成分との混合物を、溶媒に溶解または分散させることによって得られる。使用される溶媒は適宜選択すればよく、例えば脂肪族系溶媒、脂環族系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、水系溶媒などが挙げられる。溶媒の使用量は、コーティング剤の固形分濃度が、通常、1～95重量%、好ましくは5～60重量%となるような範囲である。

【0084】

本発明の極性基含有環化ゴムを含有してなるコーティング剤を、各種の充填剤や顔料などの分散材料の表面処理剤として使用することもできる。分散材料を該コーティング剤で表面処理すると、各種のポリマーに対する分散材料の分散性が改良される。

表面処理の対象となる充填剤や顔料としては、前述のものが使用できる。環化ゴムの使用量は、分散材料の種類やそれを分散させるポリマーの種類に応じて適宜選択されるが、分散材料100重量部当たり、通常、0.1～100重量部、好ましくは5～20重量部の割合で用いられる。

【0085】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。これらの例中の部および%は、特に断わりがない限り重量基準である。

【0086】

(1) 重量平均分子量および分子量分布

重合体の重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) を、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) 測定により標準ポリスチレン換算値として求めた。分子量分布は、 M_w/M_n の比で示す。

【0087】

(2) 環化率

$^1\text{H-NMR}$ 分析により、共役ジエン重合体の環化反応前後における二重結合由来プロトンのピーク面積をそれぞれ測定し、環化反応前を100としたときの

環化物中に残存する二重結合の割合を求めた。そして、計算式＝（100－環化物中に残存する二重結合の割合）により環化率（％）を求めた。

【0088】

（3）極性基を含有する重合体の極性基含有量

カルボキシル基量および水酸基量を、それぞれ、酸価測定および水酸基価測定により求めた。

なお、酸価と水酸基価は、“基準油脂分析試験法”（日本油化学協会）2，4，1－83に記載される方法に準じて測定した。（mg KOH/g）

（4）ガラス転移温度

重合体のガラス転移温度を、示差走査熱量計（セイコー電子工業（株）社製：SSC5200）を用いて、開始温度－100℃、昇温速度10℃/分の条件で測定した。

【0089】

（5）基盤目試験（密着性試験）

塗装試験片に、カッターを用いて、塗装面上に2mm間隔で素地に達する切れ目を11本作り、それと直角に交わるように同様の切れ目を11本作り、2mm四方の基盤目を100個作成した。その基盤目上にセロファン粘着テープを密着させて手前45°方向に引き剥がし、塗装面が残存する基盤目の個数を調べ、以下の基準で示す。

◎：残存する基盤目数が100個

○：残存する基盤目数が95～99個

△：残存する基盤目数が90～94個

×：残存する基盤目数が89個以下

（6）平滑性

塗膜の平滑性を目視により、次の2段階で評価した。

○：塗膜に凹凸がほとんどなく平滑性が良好なもの。

×：塗膜に大きな凹凸があり平滑性がよくないもの。

【0090】

（実施例1）

攪拌機付きオートクレーブに、トルエン 6100 g、*n*-ブチルリチウム (1.56 モル/リットル濃度のヘキサン溶液) 45.2 ミリモルを仕込み、内温を 60℃ に昇温した。その後、内温が 75℃ を超えないように制御しながら、イソプレン 2600 g を、60 分間に亘り、連続的に添加した。添加終了後、70℃ にて 1 時間、さらに反応させて、重合転化率が 100% になったことを確認した。

次いで、二酸化炭素を 67.8 ミリモル添加して、30 分間反応させた。反応終了後、停止剤としてメタノールを 54 ミリモル添加して、重合体鎖末端にカルボキシル基を有する重合体 a を得た。

得られた重合体 a を一部サンプリングし、その物性を測定したところ、重量平均分子量が 92,000、分子量分布が 1.11、酸価が 0.6 mg KOH/g であった。

続いて、オートクレーブ内を窒素置換した後、80℃ に昇温し、*p*-トルエンスルホン酸 31.2 g を添加し、内温を 80℃ に維持しながら環化反応を行った。3 時間反応後、炭酸ナトリウム 11.9 g を含む炭酸ナトリウム 25% 水溶液を添加して反応を停止し、80℃ で 30 分間攪拌後、溶液を孔径 1 μ m のガラス繊維フィルターを用いて、ろ過して触媒残渣を除去した。

得られた溶液に、老化防止剤としてイルガノックス 1010 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製) 2.6 g を添加した後、160℃ のオイルバス中で攪拌を行いながらトルエンを除去し、固形分濃度が 70~75 重量% になった時点で、溶液を四フッ化エチレン樹脂でコーティングしたバットに流し込んだ。それを、75℃ にて減圧乾燥して、変性環化ゴム A を得た。

変性環化ゴム A の物性を測定し、その結果を表 1 に示す。

【0091】

(実施例 2)

n-ブチルリチウムの添加量を 88.9 ミリモルに、二酸化炭素の添加量を 133 ミリモルに、メタノールの添加量を 106 ミリモルに代える以外は、実施例 1 と同様に重合を行い、重合体鎖末端にカルボキシル基を有する重合体 b を得た。

得られた重合体 b の重量平均分子量は 46,000、分子量分布が 1.09、酸価が 1.2 mg KOH/g であった。

続いて、p-トルエンスルホン酸の添加量を 41.6 g に、炭酸ナトリウムの添加量を 15.8 g に変更する以外は、実施例 1 と同様に環化反応を行い、変性環化ゴム B を得た。

変性環化ゴム B の物性を測定し、その結果を表 1 に示す。

【0092】

(実施例 3) 変性環化ゴム C の調製

二酸化炭素の代わりに、エチレンオキシドを 54.2 ミリモル添加する以外は実施例 1 と同様に重合を行い、重合体鎖末端に水酸基を有する重合体 c を得た。

得られた重合体 c の重量平均分子量は 91,000、分子量分布が 1.06、水酸価が 0.7 mg KOH/g であった。

続いて、p-トルエンスルホン酸の添加量を 33.2 g に、炭酸ナトリウムの添加量を 11.9 g に変える以外は、実施例 1 と同様に環化反応を行い、変性環化ゴム C を得た。

変性環化ゴム C の物性を測定し、その結果を表 1 に示す。

【0093】

(実施例 4)

n-ブチルリチウムの添加量を 88.5 ミリモルに、エチレンオキシドの添加量を 106 ミリモルに、メタノールの添加量を 106 ミリモルに変える以外は、実施例 3 と同様に重合を行い、重合体鎖末端に水酸基を有する重合体 d を得た。得られた重合体 d の重量平均分子量は 46,000、分子量分布が 1.05、水酸基価が 1.5 mg KOH/g であった。

続いて、p-トルエンスルホン酸の添加量を 43.6 g に、炭酸ナトリウムの添加量を 15.8 g に変える以外は、実施例 3 と同様に環化反応を行い、変性環化ゴム D を得た。変性環化ゴム D の物性を測定し、その結果を表 1 に示す。

【0094】

(比較例 1)

本比較例は、特開昭57-145103号公報を参考にして行った。

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、10mm角に裁断したポリイソプレン（シスー1，4-構造イソプレン単位73%、トランスー1，4-構造イソプレン単位22%および3，4-構造イソプレン単位5%からなり、重量平均分子量が107,000、分子量分布が1.15）100部およびトルエン1570部を仕込んだ。フラスコ内を窒素置換した後、80℃に昇温し、ポリイソプレンをトルエンに溶解した。その後、無水マレイン酸2.5部を添加し、180℃で1時間、無水マレイン酸の付加反応を行った。得られた反応液を、2，6-ジ-tert-ブチルフェノール1%アセトン溶液3000部に投入して析出物を回収し、それを減圧乾燥して、無水マレイン酸で変性したポリイソプレンを得た。これは、ポリイソプレン主鎖に無水マレイン酸が付加したものである。

【0095】

変性したポリイソプレン100部をトルエン730部に溶解し、その溶液にp-トルエンスルホン酸3.6部を添加し、溶液温度を85℃に維持しながら、5時間環化反応を行った。室温まで、冷却後、イオン交換水400部を添加して環化反応を停止し、30分間静置して分離した油層を分取した。この油層を400部のイオン交換水で3回洗浄した。油層を2，6-ジ-tert-ブチルフェノール1%メタノール溶液1000部に投入して、析出物を回収し、それを減圧乾燥して、変性環化ゴムEを得た。変性環化ゴムEの物性を測定し、その結果を表1に示す。

【0096】

【表 1】

	実施例				比較例
	1	2	3	4	
変性環化ゴム	A	B	C	D	E
重量平均分子量	73,000	34,000	74,000	33,000	80,200
Mw/Mn	1.21	1.15	1.09	1.08	1.31
環化率 (%)	74	76	73	75	76
酸価 (mg KOH/g)	0.6	1.2	—	—	5.6
水酸基価 (mg KOH/g)	—	—	0.7	1.5	—
ガラス転移温度 (°C)	47	49	46	48	48

表 1

【0097】

なお、変性環化ゴム A～E は、いずれも、トルエンに対する不溶物（ゲル）を含まないものであった。

【0098】

（実施例 5）

変性環化ゴム A 15 部をキシレン 70 部に溶解し、その溶液に酸化チタン 15 部を添加して、高速攪拌機（ディスパー）で 10 分間攪拌した。これを、J I S K 5400 に規定されたフォードカップ No. 4 法に準じて、20℃における流下時間が 13～14 秒になるように、トルエンで希釈して、プライマーを調製した。

表 2 に示す成形材料を用いて、射出成形により樹脂成形板 X～Z（50 mm×80 mm×3 mm）を作成した。なお、成形材料 Y としては、表 2 に示す成分をヘンシェルミキサーで混合後、二軸押出機によって熔融混練してペレット化したものを用いた。

【0099】

【表 2】

表 2

成形材料	成形材料における原料樹脂および添加物
X	ポリプロピレン樹脂 (J-3054HP: 出光石油化学社製)
Y	①ポリプロピレン樹脂 (J-3054HP: 出光石油化学社製) ②エチレン/ブテン-1 共重合体 (EBM3021: ジェーエスアール社製) ③タルク (JM-209: 浅田製粉社製) ①/②/③=68/25/7 (重量比)
Z	エチルテトラシクロドデセン単位 15 重量%およびジシクロペンタジエン単位 85 重量%からなる開環重合体の水素化物 (Tg 103℃、水素添加率 99%以上)

【0100】

樹脂成形板 X~Z を水でよく洗浄して乾燥した。口径 1.0 mm、スプレー圧 3.5~5.0 MPa のスプレーガンを用いて、樹脂成形板上に、膜厚が 10 μ m になるように、前記のプライマーをスプレー塗装した。このプライマー層の平滑性を確認し、表 3 に示す。プライマーを塗装してから 5 分間後、二液硬化型ウレタン系メタリック塗料 (日本ビーケミカル社製、商品名 RB-212 (ベース塗料) および商品名 RB-288 (クリアー塗料)) を、塗料全体の膜厚が 40 μ m になるように、上記と同じスプレーガンを用いて 2 コート塗装した。15 分間、23℃で乾燥した後、80℃で 30 分間、非循環式乾燥器にて乾燥した。得

られた塗装試験片を、3日間室温で放置した後、基盤目試験を行い、その結果を表3に示す。

【0101】

【表3】

	実施例		比較例
	5	6	7
	8	9	10
	11	12	13
	14	15	16
変性環化ゴム	A	B	C
プライマー層の平滑性	○	○	○
塗膜物性 (基盤目試験)			
樹脂成形体 X	◎	◎	◎
樹脂成形体 Y	◎	◎	◎
樹脂成形体 Z	◎	◎	◎

表3

【0102】

(実施例6～8および比較例2)

変性環化ゴムAの代わりに、それぞれ、表3に示す変性環化ゴムB～Eを用いる以外は、実施例5と同様にプライマーを調製し、それらを用いて、塗装試験片を作製した。塗装したプライマー層の平滑性と塗装試験片の基盤目試験の結果を、それぞれ、表3に示す。

【0103】

表3から以下のようなことがわかる。

重合体の主鎖を無水マレイン酸で変性したポリイソプレンの環化物（変性環化ゴムE）を用いたプライマーは、酸化チタンの分散性に劣るために、プライマー層の平滑性に劣り、塗料との密着性も不十分である（比較例2）。

上記比較例に対して、重合体鎖末端に極性基を有する共役ジエン系重合体の環化物（変性環化ゴムA～D）を用いたプライマーは、酸化チタンの分散性が良好なため、プライマー層の平滑性に優れており、さらに、塗料との密着性が著しく向上している（実施例5～8）。

【0104】

（実施例9）

ポリプロピレン樹脂（J3050HP：出光石油化学社製）95部、変性環化ゴムA5部およびテトラキス〔メチレン-3-（3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（イルガノックス1010：チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）0.1部を、ヘンシェルミキサーで混合後、二軸押出機を用いて、熔融温度200℃で混練して、樹脂組成物のペレットを得た。このペレットを射出成形して、成形板（厚さ3mm×幅50mm×長さ80mm）を得た。

この成形板上に、口径1.0mm、スプレー圧3.5～5.0MPaのスプレーガンを用いて、二液硬化型ウレタン系メタリック塗料（日本ビーケミカル社製、商品名RB-212（ベース塗料）および商品名RB-288（クリアー塗料））を、塗料全体の膜厚が40μmになるように2コート塗装した。15分間、23℃で乾燥した後、80℃で30分間、非循環式乾燥器にて乾燥した。得られた塗装試験片を、3日間室温で放置した後、碁盤目試験を行い、その結果を表4に示す。

【0105】

（実施例10～12および比較例3）

変性環化ゴムAの代わりに、それぞれ、表4に示す変性環化ゴムB～Eを用いる以外は、実施例9と同様に、成形板を調製し、それらを用いて、塗装試験片を

作製した。塗装試験片の基盤目試験の結果を、それぞれ、表 4 に示す。

【0106】

【表 4】

	実施例				比較例		
	9	10	11	12	3		
	変性環化ゴム	A	B	C	D	E	
		基盤目試験	◎	◎	○	○	×

表 4

【0107】

表 4 から以下のようなことがわかる。

重合体の主鎖を無水マレイン酸で変性したポリイソプレンの環化物（変性環化ゴム E）を配合した成形板は、塗料との密着性が不十分である（比較例 3）。

上記比較例に対して、重合体鎖末端に極性基を有する共役ジエン系重合体の環化物（変性環化ゴム A～D）を配合した成形板は、塗料との密着性が著しく改善されている（実施例 9～12）。

【0108】

【発明の効果】

本発明によれば、重合体鎖の末端に極性基を有し、重量平均分子量が 1, 0 0

0～1, 000, 000である極性基含有環化ゴムが提供され、該環化ゴムを、原料ポリプロピレンに配合したり、ポリプロピレン成形体用プライマーの接着性成分として用いたりすることにより、非極性のポリプロピレン成形体と塗料との密着性が著しく改善される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリプロピレン、ポリエチレンなどの非極性の重合体からなる成形体と塗料との密着性を著しく向上できる極性基含有環化ゴムおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 重合体鎖末端に極性基を有する共役ジエン重合体を環化して得られる、重合体鎖の末端に極性基を有し、重量平均分子量が1,000～1,000,000である極性基含有環化ゴム。該環化ゴムを、原料ポリプロピレンに配合したり、ポリプロピレン成形体用プライマーの接着性成分として用いたりすることにより、非極性のポリプロピレン成形体と塗料との密着性が著しく改善される。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 1 5 3 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社